

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AL

(11)Publication number : 07-122297

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 6/16

(21)Application number : 05-291331

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 26.10.1993

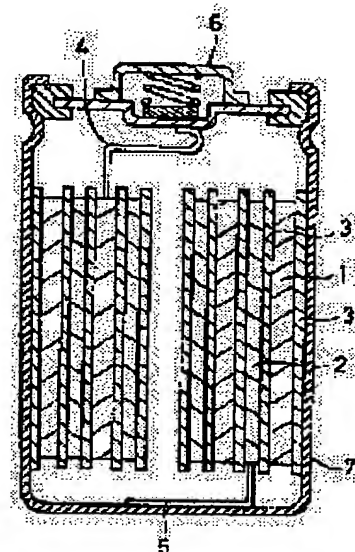
(72)Inventor : SUEMORI ATSUSHI  
SHOJI YOSHIHIRO  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To improve reserving characteristic and cycle characteristic of a battery using LiPF<sub>6</sub> as a material of an electrolyte solute by adding acid anhydride into a non-aqueous electrolyte having hexafluoro lithium phosphate as a solute.

**CONSTITUTION:** A positive electrode 1 and a negative electrode 2 are housed inside a negative electrode jar 7 in a spirally wound state via a separator 3, into which a non-aqueous electrolyte is injected. The positive electrode 1 is connected to a positive electrode outside terminal via a positive electrode lead 4 while the negative electrode 2 is connected to the negative electrode jar 7 via a negative electrode lead 5 so that chemical energy generated inside the battery can be taken out as electric energy. The non-aqueous electrolyte includes mainly hexafluoro lithium phosphate, added with acid anhydride. Consequently, water content contained in a battery system reacts with the acid anhydride, and decomposition of LiPF<sub>6</sub> due to the reaction with the water can be restrained when the water content is dissipated.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.08.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 1 2 2 2 9 7

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 5 月 1 2 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F'1	技術表示箇所
H01M 10/40	A			
6/16	A			
	D			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平 5 - 2 9 1 3 3 1
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 10 月 2 6 日

(71) 出願人	0 0 0 0 0 1 8 8 9 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号
(72) 発明者	末森 敦 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
(72) 発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
(72) 発明者	西尾 晃治 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三 洋電機株式会社内
(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

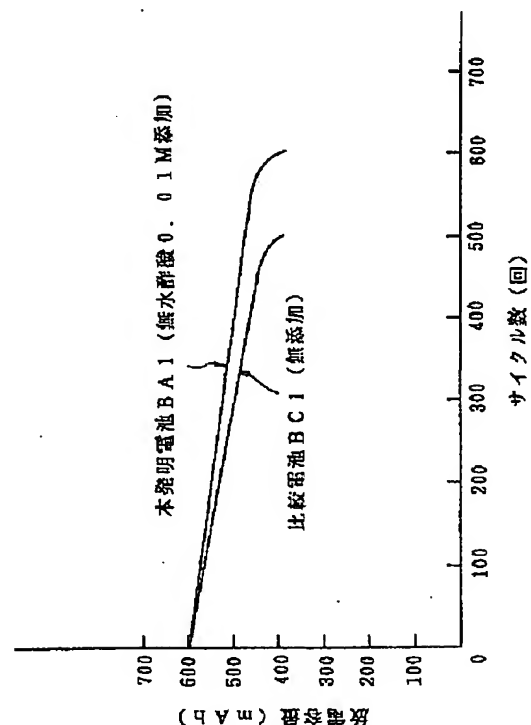
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、ヘキサフルオロリン酸リチウムを溶質とする非水電解液とを備える非水電解液電池において、前記非水電解液に酸無水物が添加されている。

【効果】電池系内の水分による L i P F<sub>6</sub> の分解劣化が、非水電解液に添加せる酸無水物により抑制されるため、本発明電池は保存特性に優れるとともに、特に二次電池にあっては、充放電時の L i P F<sub>6</sub> の分解劣化が起こりにくくなるため、サイクル特性にも優れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、ヘキサフルオロリン酸リチウムを溶質とする非水電解液とを備える非水電解液電池において、前記非水電解液に酸無水物が添加されていることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項 2】前記酸無水物が、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸又はこれらの誘導体である請求項 1 記載の非水電解液電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液電池に係わり、詳しくは非水電解液電池の保存特性（一次及び二次電池）及びサイクル特性（二次電池）の改善を目的とした、非水電解液の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金又は炭素材料を負極材料とする非水電解液電池が、高容量化が可能な電池として注目されている。

【0003】この種の電池に用いられる非水電解液の溶質としては、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ）、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）などが良く知られている。なかでも、 $\text{LiPF}_6$  は、それを溶質とする非水電解液の電導度が高く、優れた高率放電特性を発現する非水電解液電池を得ることを可能にするので、最も注目されている溶質の一つである。

【0004】しかしながら、 $\text{LiPF}_6$  を用いた非水電解液電池を長期間保存したり、また二次電池の場合において、充電後の状態（炭素材料内にリチウムイオンが吸蔵された状態、又は、金属リチウムの表面に活性なリチウムイオンが析出した状態）で長期間保存したりすると、電池系内に存在する水分（正負極中の水分及び電解液中の水分）又は電池系外から侵入した水分により  $\text{LiPF}_6$  が分解し、この分解生成物と負極に存在するリチウムとが反応して負極表面にその反応生成物が付着する。その結果、負極の反応面積が小さくなり、負極容量が次第に減少する。このようなことから、従来の非水電解液電池には、一次電池であるか、二次電池であるかを問わず保存特性が良くないという問題があった。

【0005】特に、充放電を繰り返し行う二次電池にあっては、充放電サイクルの進行に伴い負極の反応面積が次第に減少するため、サイクル特性が良くないという問題もあった。

【0006】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、電解液溶質として  $\text{LiPF}_6$  を用いた非水電解液電池の保存特性（一次及

び二次電池）及びサイクル特性（二次電池）を改善することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液電池（以下「本発明電池」と称する。）は、正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る物質を負極材料とする負極と、ヘキサフルオロリン酸リチウムを溶質とする非水電解液とを備える非水電解液電池において、前記非水電解液に酸無水物が添加されていることを特徴とする。

【0008】酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸等の一塩基酸及びこれらの誘導体や、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸等の二塩基酸及びこれらの誘導体が代表的なものとして例示され、また、酸無水物は液体（例えば、無水酢酸）であるか、固体（例えば、無水コハク酸）であるかを問わない。

【0009】酸無水物の添加量は電池内に含まれる水分の量により異ならしめる必要があるが、一般的には、非水電解液の総量に対して 0.1～10 重量%とするのが好ましい。0.1 重量%未満では添加効果が十分に発現されず、一方 10 重量%を超えると電解液不足が顕著となる。

【0010】本発明は、電池系内の水分を添加せる酸無水物と反応させて消失せしめることにより、 $\text{LiPF}_6$  を非水電解液の溶質として用いた場合に問題となっていた水との反応による  $\text{LiPF}_6$  の分解を抑制し、もって非水電解液電池の保存特性及びサイクル特性を改善し得たものである。それゆえ、正極材料、負極材料、非水電解液の溶媒などについては、従来非水電解液電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0011】二次電池の場合の正極材料（活物質）としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$  が例示され、一次電池の場合の正極材料としては  $\text{MnO}_2$ 、フッ化黒鉛が例示される。

【0012】二次電池の場合の負極材料としては、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵、放出し得る合金及び炭素材料が例示され、一次電池の場合の負極材料としては金属リチウムが例示される。

【0013】溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

## 【0014】

【作用】本発明においては、非水電解液に酸無水物が添加されているので、電池系内に発生した水はこの酸無水物と反応して、カルボン酸に戻る（例えば、無水酢酸の場合には水と反応して酢酸となる）。したがって、非水

電解液一次電池を長期間保存したり、非水電解液二次電池を充電後の状態で長期間保存したりしたときの  $\text{LiPF}_6$  の分解劣化が抑制される。それゆえ、 $\text{LiPF}_6$  の分解生成物と負極に存在するリチウムとが反応し、この反応生成物が負極表面に付着することに起因する負極の反応面積の減少が抑制される。

【0015】特に、非水電解液二次電池においては、充放電時の  $\text{LiPF}_6$  の分解劣化も抑制されるので、充放電サイクルの進行に伴う電池容量の低下が抑制される。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】（実施例 1）単 3 型（AA サイズ）の非水電解液二次電池（本発明電池）を作製した。

【0018】〔正極〕 $800^\circ\text{C}$  で熱処理して作製された正極活物質としての  $\text{LiCoO}_2$  と導電剤としての人造黒鉛と結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとの重量比が  $85:10:5$  となるように、 $\text{LiCoO}_2$  と人造黒鉛とを混合して得た混合物を、ポリフッ化ビニリデンの 5 重量%  $N$ -メチルピロリドン（NMP）溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、 $130^\circ\text{C}$  で 2 時間真空乾燥して正極を作製した。

【0019】〔負極〕黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンとの重量比が  $85:15$  となるように、黒鉛粉末をポリフッ化ビニリデンの 5 重量% NMP 溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$  で 2 時間真空乾燥して負極を作製した。

【0020】〔非水電解液〕エチレンカーボネート（EC）と 1, 2-ジメトキシエタン（DME）との等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1M（モル/リットル）の割合で溶かし、次いで無水酢酸を添加混合して無水酢酸を 0. 01M 含有する非水電解液を調製した。

【0021】〔電池の作製〕以上の正負両極及び非水電解液を用いて単 3 型の本発明電池 BA1 を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜（ヘキストセラニーズ社製、商品名「セルガード」）を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0022】図 1 は作製した本発明電池 BA1 を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池 BA1 は、正極 1、負極 2、これら両電極を離間するセパレータ 3、正極リード 4、負極リード 5、正極外部端子 6、負極缶 7 などからなる。正極 1 及び負極 2 は、非水電解液を注入されたセパレータ 3 を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶 7 内に収容されており、正極 1 は正極リード 4 を介して正極外部端子 6 に、また負極 2 は負極リード

5 を介して負極缶 7 に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0023】（比較例 1）無水酢酸を添加しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして単 3 型の比較電池 BC1 を作製した。

【0024】〔サイクル特性〕本発明電池 BA1 及び比較電池 BC1 について、200mA で充電終止電圧 4. 1V まで充電した後、200mA で放電終止電圧 2. 75V まで放電する工程を 1 サイクルとする充放電サイクル試験を行った。結果を図 2 に示す。なお、本試験では、放電容量が 400mAh となった時点を電池寿命と考え、その時点で試験を終了した。

【0025】図 2 は、各電池のサイクル特性を、縦軸に放電容量（mAh）を、また横軸にサイクル数（回）をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池 BA1 では電池寿命が約 600 サイクルと長いのに対して、比較電池 BC1 では電池寿命が約 500 サイクルと短い。このことから、充放電サイクル時の  $\text{LiPF}_6$  の分解に起因する放電容量の低下が、無水酢酸を添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

【0026】図 3 は、非水電解液への無水酢酸の添加割合を種々変えた場合の非水電解液中の無水酢酸の重量割合（%）とサイクル寿命（放電容量が 400mAh に到るまでのサイクル数（回））との関係を示すグラフであり、同図より、無水酢酸の場合は、非水電解液中に無水酢酸を 0. 1～10 重量% の範囲内で添加することが好ましいことが分かる。

【0027】〔保存特性〕本発明電池 BA1 及び比較電池 BC1 について、200mA で充電終止電圧 4. 1V まで充電した後、 $60^\circ\text{C}$  で 10 日間保存し（常温で約半年間保存するのに相当）、保存前後の電池容量を調べた。結果を表 1 に示す。

【0028】

【表 1】

電池	保存前後の電池容量		容量維持率 (%)
	保存前 (mAh)	保存後 (mAh)	
BA1	603	598	99
BC1	604	531	88

【0029】表 1 から明らかなように、本発明電池 BA1 では容量維持率が 99% と極めて高いのに対して、比較電池 BC1 では容量維持率が 88% と低くなっている。このことから、充電状態で保存したときの  $\text{LiPF}_6$  の分解に起因する放電容量の低下が、非水電解液に無水酢酸を添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

【0030】（実施例 2）EC と DME との等体積混合

溶媒に代えてプロピレンカーボネートとDMEとの等体積混合溶媒を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして単 3 型の本発明電池 B A 2 を作製した。

【 0 0 3 1 】（実施例 3）無水酢酸に代えて無水プロピオン酸を 0 . 0 1 M 添加混合したこと以外は実施例 2 と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして単 3 型の本発明電池 B A 3 を作製した。

【 0 0 3 2 】（実施例 4）無水酢酸に代えて無水コハク酸を 0 . 0 1 M 添加混合したこと以外は実施例 2 と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして単 3 型の本発明電池 B A 4 を作製した。

【 0 0 3 3 】（比較例 2）無水酢酸を添加混合しなかったこと以外は実施例 2 と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして単 3 型の比較電池 B C 2 を作製した。

【 0 0 3 4 】〔サイクル特性〕本発明電池 B A 2 ~ B A 4 及び比較電池 B C 2 について、先の充放電サイクル試験条件と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池のサイクル特性を調べた。結果を図 4 に示す。なお、先の充放電サイクル試験と同様、放電容量が 4 0 0 m A h となった時点電池寿命と考え、その時点で試験を終了した。

【 0 0 3 5 】図 4 は、各電池のサイクル特性を、縦軸に放電容量 ( m A h ) を、また横軸にサイクル数 ( 回 ) をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池 B A 2 ~ B A 4 では電池寿命が 6 0 0 サイクル以上と長いものに対して、比較電池 B C 2 では電池寿命が約 5 0 0 サイクルと短い。これも、前出の〔サイクル特性〕の

ところで述べた理由と同じ理由によるものと考えられる。

【 0 0 3 6 】叙上の実施例では、本発明を非水電解液二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、非水電解液一次電池に適用した場合においても同様の優れた効果が得られる。

【 0 0 3 7 】更に、上記実施例では、酸無水物として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水コハク酸を用いる場合を例に挙げて説明したが、無水酢酸等の誘導体や無水フタル酸、無水マレイン酸及びこれらの誘導体などの外、他の酸無水物を用いた場合にも同様の優れた保存特性及びサイクル特性を発現する非水電解液電池を得ることが可能である。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】電池系内の水分による L i P F<sub>6</sub> の分解劣化が、非水電解液に添加せる酸無水物により抑制されるため、本発明電池は保存特性に優れるとともに、特に二次電池にあっては、充放電時の L i P F<sub>6</sub> の分解劣化が起りにくくなるため、サイクル特性にも優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】単 3 型の本発明電池の断面図である。

【図 2】本発明電池及び比較電池の各サイクル特性を示すグラフである。

【図 3】非水電解液中の無水酢酸の重量割合 ( % ) とサイクル寿命 ( 回 ) との関係を示すグラフである。

【図 4】本発明電池及び比較電池の各サイクル特性を示すグラフである。

【符号の説明】

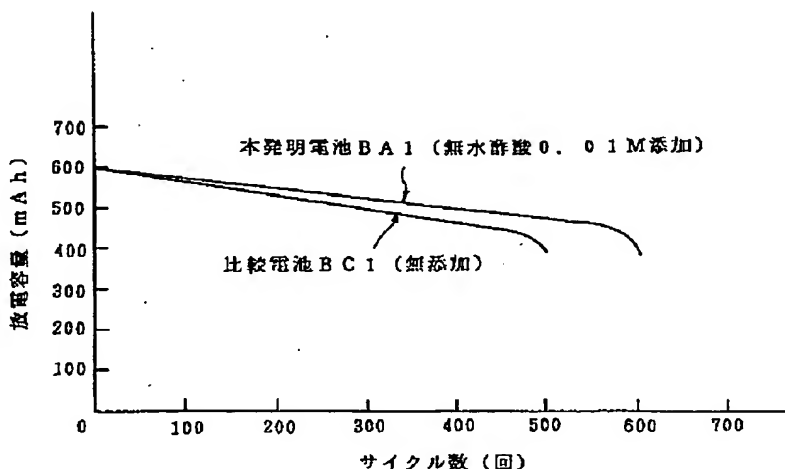
B A 1 本発明電池

1 正極

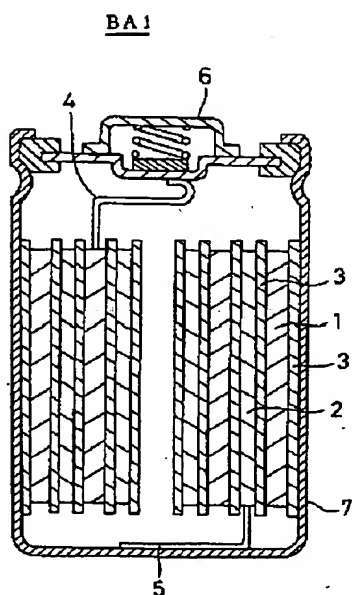
2 負極

3 セパレータ

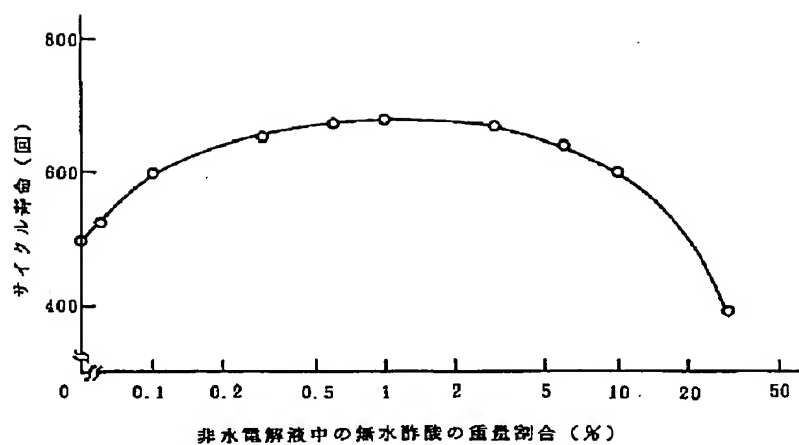
【図 2】



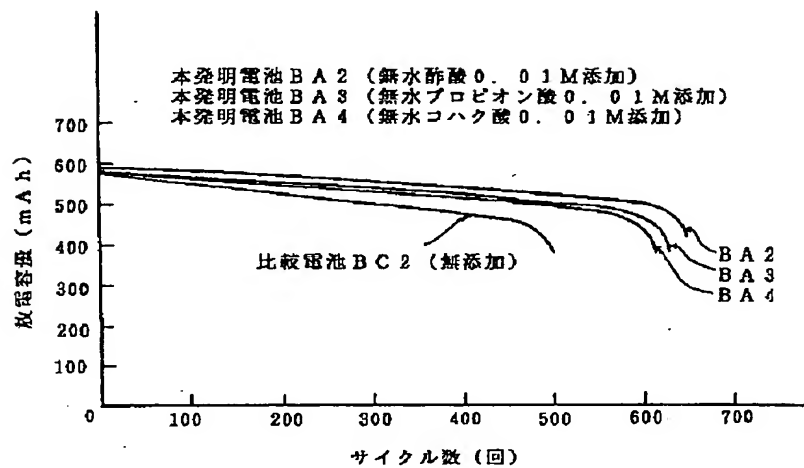
【図 1】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
 洋電機株式会社内